

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052874

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

(21)Application number : 11-228325

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 12.08.1999

(72)Inventor : KAMIMURA TAKU
OKUDA NOBUYUKI
KIMURA KOZO
UEHA YOSHINOBU**(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE SUBSTRATE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To give a filter function to an organic electroluminescent element without using an after-fitting filter by forming a transparent conductive film colored with the coloring material and having a filter function on a transparent substrate.

SOLUTION: A transparent conductive film on a transparent substrate is formed by using a normal transparent conductive material. As a desirable transparent conductive material, oxide of one or more kinds among In, Zn and Sn is used. As a material for coloring the transparent conductive film, a normal inorganic or organic material can be used, and quantity of addition thereof is appropriately set in response to the wavelength characteristic as a filter of the transparent conductive film and concentration thereof. In order to make the transparent conductive film effectively function as a filter, transmittance of the light having wavelength at 500 nm is desirably set at 70% or less. In the case of forming the transparent conductive film on the substrate, vapor phase epitaxy is desirable, and a mask having the predetermined pattern is used so as to form the pattern of the transparent conductive film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 24.05.2001

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-52874
(P2001-52874A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 5 B 33/26

識別記号

F I
H 0 5 B 33/26

テーマコード* (参考)
A 3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-228325

(22) 出願日 平成11年8月12日 (1999.8.12)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 上村 卓

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 奥田 伸之

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電基板とそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 後付けフィルターを使用せずに、有機エレクトロルミネッセンス素子などの素子にフィルターの機能を付与することが可能な、新規な透明導電基板と、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子とを提供する。

【解決手段】 透明導電基板は、透明基板上に、着色物質によって着色された、フィルターとしての機能を備えた透明導電膜を形成した。有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機の層を挟む陰極および陽極のうち的一方を、フィルターとしても機能させるべく、上記透明導電基板の、着色された透明導電膜にて形成した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上に、着色物質によって着色された、フィルターとしての機能を備えた透明導電膜を有することを特徴とする透明導電基板。

【請求項2】着色された透明導電膜における、波長500nmの光の透過率が70%以下である請求項1記載の透明導電基板。

【請求項3】透明導電膜が、インジウム、亜鉛、およびスズのうち少なくとも1種の金属の酸化物を含む透明導電材料にて形成されている請求項1記載の透明導電基板。

【請求項4】透明導電膜が、所定のパターンを有するマスクを用いた気相成長法によって、透明基板上にパターン形成されている請求項1記載の透明導電基板。

【請求項5】陰極および陽極と、この両極間に挟まれた単層または複層の有機の層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記陰極および陽極のうち的一方が、フィルターとしても機能させるべく、請求項1記載の透明導電基板の、着色された透明導電膜にて形成されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえば有機エレクトロルミネッセンス素子などの素子に好適に使用される透明導電基板と、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】面状に発光するため各種表示装置などへの利用が期待されている薄膜型のエレクトロルミネッセンス素子の分野においては近時、陰陽一対の電極間に、有機化合物を主体とする単層または複層の有機の層を挟んだ有機エレクトロルミネッセンス素子が、その研究、開発の主流となりつつある。

【0003】その中でもとくにキャリア（ホール、電子）の輸送や発光などの各機能を2層以上の層に分担させた、複層構造の有機の層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子は、

① 無機材料を主体とする従来の素子に比べて低電圧で高輝度の発光が可能であること、

② 各層の形成方法として、蒸着法だけでなく溶液塗布法なども採用でき、それぞれの層を、その構成に適した形成方法を選択して形成できるので、素子の設計の自由度が向上し、また素子の大面積化が容易となること、

③ 有機分子の分子設計により、多色化や、これまでは得られなかった色の発光が可能であること、といった利点を有するため、近年、盛んに研究、開発が行われている[たとえばC. W. Tang and S. A. VanSlyke; Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987)、C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito; Appl. Phys. Lett. 55, 1489(1989)、J. Kido, M. Kimura, a

nd K. Nagai; Science, Vol. 267, 1332(1995)など]。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記単層または複層の有機の層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子は、たとえばカラーフィルターやND（ニュートラルデンシティー）フィルターなどと組み合わせることで、その発光スペクトルをシャープにしたり、発光の色調を調整したり、あるいはコントラストを向上したりすることが可能である。

【0005】素子とフィルターとを組み合わせる方法としては、たとえば特開平6-132081号公報に記載されているように素子の、光の取出し面としての透明導電基板〔透明基板の片面に、素子の電極（主に陽極）となる透明導電膜を形成したもの〕の外側面、すなわち上記透明導電膜が形成された側と反対側の面にフィルターを後付けする、具体的にはたとえば、フィルターとなる薄膜を蒸着や溶液塗布などによって製膜するか、またはあらかじめ作製した板状、フィルム状のフィルターを積層、貼付などするのが一般的である。

【0006】ところが、上記の構成では素子の構造が複雑化するとともに、その製造プロセスに、基板外側面の洗浄、薄膜状のフィルターの製膜、板状、フィルム状のフィルターの切断および貼付などの、フィルターを後付けするための多数の工程が加わるために素子の生産性が低下し、かつ素子製造のためのコストが大幅に上昇するという問題がある。

【0007】また、後付けフィルターの厚みが増加する分だけ素子の厚みが増加するので、素子を組み込むためのスペースが余計に必要となる上、それを防止するために透明基板などの厚みを薄くすると素子の強度や耐久性などが低下するという問題もある。

【0008】また、たとえば透明基板として柔軟なプラスチックフィルムなどを使用して可とう性を付与した素子に上記の外付けフィルター、とくにフィルム状などのあらかじめ作製しておいた外付けフィルターを外付けした場合には、当該外付けフィルターがそれ自体、たとえ可とう性にすぐれたものであっても、素子全体としての可とう性を阻害したり、あるいは素子をたわませた際にはく離したりするといった問題を生じるおそれがある。

【0009】本発明の目的は、上記のような種々の問題を生じるおそれのある後付けフィルターを使用せずに、有機エレクトロルミネッセンス素子などの素子にフィルターの機能を付与することが可能な、新規な透明導電基板と、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子とを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段および発明の効果】上記課題を解決するための、本発明の透明導電基板は、透明基板上に、着色物質によって着色された、フィルターとしての機能を備えた透明導電膜を有することを特徴とする

ものである。

【0011】かかる本発明の透明導電基板は、上記のように透明導電膜がフィルターとしても機能するために、後付けフィルターを必要としない。

【0012】このため、上記本発明の透明導電基板を用いて形成した、たとえば有機エレクトロルミネッセンス素子などの素子は、フィルターとしての機能を有しているにもかかわらず、従来の、フィルターを後付けする前の素子と同じ構成になって、その構造が複雑化することが防止される。

【0013】また上記透明導電膜は、その形成材料としての透明導電材料に着色物質を添加すること以外は従来と同様にして形成されるため、製造プロセスにおいて工程が増加することもない。

【0014】したがって本発明によれば、素子の生産性を低下させたり、あるいは生産のコストを大幅に上昇させたりすることなしに、素子にフィルターの機能を付与することが可能となる。

【0015】また素子は、後付けフィルターを組み込むための余計なスペースを必要としないので、スペースを確保するために透明基板などの厚みを薄くする必要がなく、素子の強度や耐久性などが低下するおそれもない。

【0016】さらに、透明基板として柔軟なプラスチックフィルムなどを使用して素子に可とう性を付与した場合に、素子の可とう性が阻害されたり、あるいは素子をたわませた際にはく離が発生したりするといった問題を生じるおそれもない。

【0017】また本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極および陽極と、この両極間に挟まれた単層または複層の有機の層とを備えたものであって、上記陰極および陽極のうちの一方が、フィルターとしても機能させるべく、上記本発明の透明導電基板の、着色された透明導電膜にて形成されたことを特徴とするものであり、後付けフィルターを必要としないために、以上で述べたような種々の利点を有するものとなる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を説明する。

〈透明導電基板〉本発明の透明導電基板は、前記のように透明基板上に、着色物質によって着色された、フィルターとしての機能を備えた透明導電膜を有することを特徴とするものである。

【0019】かかる透明導電基板を形成する透明基板としては、たとえばガラス板、透明プラスチック板、透明プラスチックシート、透明プラスチックフィルムなどの、透明基板として従来公知の種々の基板が、いずれも使用可能である。その寸法、形状などは目的とする素子の構造などに応じて適宜、設定することができる。

【0020】ちなみにこの透明基板を着色物質によって着色することで、透明導電膜でなく透明基板の方にフィルターとしての機能を持たせることも検討したが、その

場合には、たとえば波長特性や濃度などの、フィルターとしての仕様の変更が容易でない上、上記波長特性や濃度などの微妙なずれに対する微調整も容易でないという問題があった。

【0021】これに対し、透明導電膜にフィルターとしての機能を持たせる本発明の構成によれば、当該透明導電膜の形成段階で、後述するように透明導電材料に添加する着色物質の種類や量、あるいは透明導電膜の膜厚などを調整することで、波長特性や濃度などを容易かつ精密にできるので、フィルターとしての仕様の変更に柔軟に対応できるとともに、波長特性や濃度の微調整が容易であるという利点がある。

【0022】ただし本発明は、透明基板を着色することを全く排除するものではなく、透明基板と透明導電膜の両方を同一または異なる着色物質で着色して、この両方により、透明導電基板の全体に、フィルターとしての機能を持たせるようにしてもよい。

【0023】このように構成すると、たとえば上記のようにフィルターとしての仕様の変更や微調整は容易でないが、逆に同じ仕様のもを安定して多量に生産するのに適するという透明基板の特徴と、波長特性や濃度の微調整が容易であるという透明導電膜の特徴とをともに生かして、フィルターとしての機能にすぐれた透明導電基板を、安定的に製造できるといった利点がある。

【0024】上記透明基板上に形成される透明導電膜は、従来同様に透明導電材料にて形成される。透明導電材料としては、その名のとおり透明（少なくとも可視光を透過する）で、かつ有機エレクトロルミネッセンス素子などの素子の電極として機能するために必要、十分な導電性を有する種々の材料が、いずれも使用可能である。

【0025】かかる透明導電材料の好適な例としては、たとえばインジウム、亜鉛、およびスズのうち少なくとも1種の金属の酸化物、具体的にはITO（インジウムチンオキサイド）や $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ 六方晶層状化合物などがあげられる。

【0026】上記透明導電材料にて形成される透明導電膜を着色する着色物質としては、従来の、後付けフィルターで使用される無機または有機の種々の着色物質が、いずれも使用可能である。

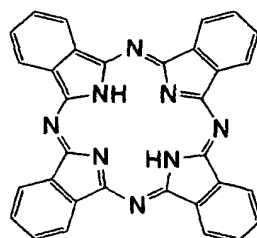
【0027】このうち無機の着色物質としては、たとえばカーボンやヨウ素などがあげられる他、鉄、コバルト、カドミウム、アルミニウムなどの元素を含む無機塩類（主に無機顔料として分類されるもの）なども使用可能である。

【0028】また有機の着色物質としては、主に有機染料、有機顔料などに分類される種々の化合物が、いずれも使用可能である。

【0029】その好適な例としては、たとえば式(1)：

【0030】

【化1】

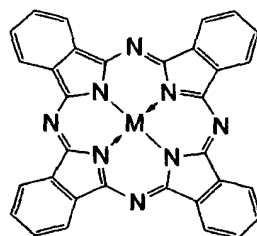


(1)

【0031】で表される無金属フタロシアニン、一般式(2)：

【0032】

【化2】

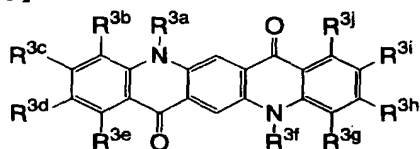


(2)

【0033】〔式中、Mは金属原子、または金属酸化物を示す。〕で表される金属フタロシアニン、一般式(3)：

【0034】

【化3】

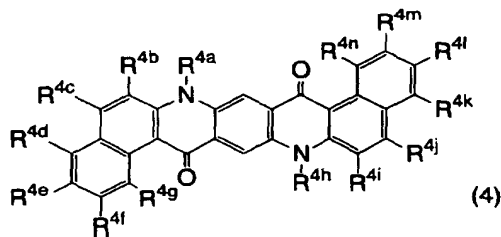


(3)

【0035】〔式中、R^{3a}、R^{3b}、R^{3c}、R^{3d}、R^{3e}、R^{3f}、R^{3g}、R^{3h}、R³ⁱ、およびR^{3j}は同一または異なって水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ジアルキルアミノ基、またはシアノ基を示す。〕で表されるキナクリドン誘導体、および一般式(4)：

【0036】

【化4】



(4)

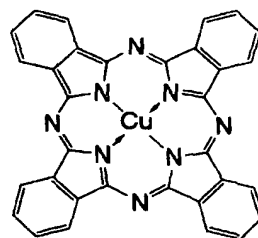
6

【0037】〔式中、R^{4a}、R^{4b}、R^{4c}、R^{4d}、R^{4e}、R^{4f}、R^{4g}、R^{4h}、R⁴ⁱ、R^{4j}、R^{4k}、R^{4l}、R^{4m}、およびR⁴ⁿは同一または異なって水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ジアルキルアミノ基、またはシアノ基を示す。〕で表されるキナクリドン誘導体などがあげられる。

【0038】上記のうち、一般式(2)の金属フタロシアニンの好適な例としては、たとえば式(2-1)に示すようにMが銅原子である銅フタロシアニンがあげられる。

10 【0039】

【化5】



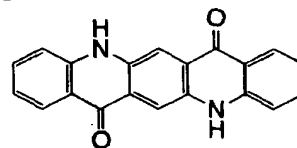
(2-1)

20

【0040】また一般式(3)で表されるキナクリドン誘導体の好適な例としては、たとえば式(3-1)に示すようにR^{3a}～R^{3j}がいずれも水素原子である2，3-キナクリドンがあげられる。

【0041】

【化6】



(3-1)

30

【0042】上記着色物質はそれぞれ単独で使用する他、透明導電膜の、フィルターとしての波長特性などにあわせて2種以上を併用することもできる。

【0043】また着色物質の、透明導電材料に対する添加量は、これも透明導電膜の、フィルターとしての波長特性や、あるいは濃度などにあわせて適宜、設定することができる。

40 【0044】ただし、透明導電膜をフィルターとして有効に機能させるためには、その濃度があまり低すぎるのは好ましくなく、たとえば波長500nmの光の透過率が70%以下、とくに55～68%程度といった十分な濃度を有しているのが好ましい。

【0045】透明導電膜の濃度を調整するには、上記のように着色物質の添加量を調整したり、あるいは先に述べたように透明導電膜の膜厚を調整したりすればよい。具体的には、これに限定されないがたとえば、透明導電膜の全量に対する着色物質の含有割合を1～80体積%程度、好ましくは5～30体積%程度、透明導電膜の厚

50

みを200~10000 Å程度、好ましくは500~3000 Å程度とすることで、当該透明導電膜の、波長500 nmの光の透過率が上記の範囲内に調整される。

【0046】上記透明導電膜を透明基板上に形成する方法としては、たとえば真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法などの気相成長法が好適に採用される。

【0047】具体的にはたとえば、透明導電材料と着色材料とを、蒸気圧の相違による蒸着速度の差などを利用して同じ蒸発源から、あるいは両材料の蒸着速度を個別に、独立して調整することを考慮して別々の蒸発源から、ほぼ同時に蒸発させて、透明基板上に、それぞれ所定の蒸着速度で蒸着させるいわゆる同時蒸着法により、透明導電材料にて形成され、着色材料が所定の比率で添加された、着色された透明導電膜が形成される。

【0048】またこの際、所定のパターンを有するマスクを用いて、透明基板の表面をマスキングしてやると、透明導電膜が、上記マスクのパターンに対応して、透明基板の表面にパターン形成される。

【0049】かかるパターン形成された透明導電膜は、たとえば有機エレクトロルミネッセンス素子の発光領域に意味のある形状を付与したり、あるいはセグメント表示、ドットマトリクス表示をしたりするために好適に使用される。

【0050】また透明導電膜はパターン形成せずに連続した平面状に形成し、その上に、当該透明導電膜の電極としての機能を妨げる層、たとえば透明導電膜を有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極として使用する場合、当該陽極から有機の層に正孔が注入されるのを防止する機能を有する、仕事関数4.8 eV以下の材料からなる層をパターン形成しても、透明導電膜をパターン形成する場合と同様の効果が得られる。

【0051】なお透明導電膜は、ゾルゲル法などのウェットプロセスによって作製してもよく、その場合には、ウェットプロセスにて透明導電膜を形成するための溶液に、前記着色材料を添加してやればよい。

【0052】上記本発明の透明導電基板は、前述した有機エレクトロルミネッセンス素子だけでなく、たとえば液晶表示素子などの、従来公知の種々の表示素子に好適に使用することができる。そしてこれら各種素子に、種々の問題を生じるおそれのある後付けフィルターを使用せずに、フィルターの機能を付与できるというすぐれた作用効果を奏することができる。

〈有機エレクトロルミネッセンス素子〉つぎに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

【0053】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前述したように、陰極および陽極と、この両極間に挟まれた有機の層とを備えたものであって、上記陰極

および陽極のうち的一方が、フィルターとしても機能させるべく、上記本発明の透明導電基板の、着色された透明導電膜にて形成されたことを特徴とするものである。

【0054】上記のうち有機の層は単層または複層のいずれであってもよいが、先に述べた理由から複層であるのが好ましい。

【0055】また、上記複層構造の有機の層の、層数や層構成などはとくに限定されないが、たとえば陽極側から陰極側へ順に、下記の各層の中から2層以上を適宜、選択して組み合わせるのが好ましい。

(a) 陽極からホール輸送層にホールが注入されるのを助ける〈ホール注入層〉。

(b) 陽極から注入されたホールを陰極側へ輸送する〈ホール輸送層〉。

(c) 陰極から注入された電子を陽極側へ輸送する〈電子輸送層〉。

(d) 陰極から電子輸送層に電子が注入されるのを助ける〈電子注入層〉。

【0056】かかる各層はそれぞれ、特定の機能を有する有機化合物のみで形成してもよいし、上記有機化合物を、たとえばバインダーとしての、それ自体がキャリア輸送性を有するまたは有しない高分子中に分散させて形成してもよい。また、たとえばポリフェニレンビニレン誘導体などの、高分子で、しかも特定の機能を有する化合物単独で層を形成してもよい。

【0057】上記各層を備えた複層構造の有機の層の具体例としては、これに限定されないがたとえば(A) ホール輸送層と電子輸送層の2層を備え、このうちのいずれか一方または両方が発光するもの、(B) ホール注入層とホール輸送層と電子輸送層の3層を備え、このうちホール輸送層および/または電子輸送層が発光するもの、

(C) ホール輸送層と電子輸送層と電子注入層の3層を備え、このうちホール輸送層および/または電子輸送層が発光するもの、(D) ホール注入層とホール輸送層と電子輸送層と電子注入層の4層を備え、このうちホール輸送層および/または電子輸送層が発光するもの、などがあげられる。

【0058】上記各層構成の素子において、ホール輸送層および/または電子輸送層のいずれが発光するかは、両層に含まれる有機化合物の機能(たとえばホール輸送材料であればホール輸送性、電子輸送材料であれば電子輸送性など)の強弱とその組み合わせ、およびそれぞれの層の厚みなどを調整することによって適宜、変更することができる。

【0059】また上記各層のうち発光する層には、その発光波長を調整するために、1種または2種以上の蛍光色素を含有させてもよい。

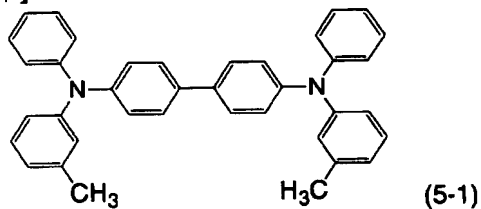
【0060】前記各層のうちホール注入層を構成する、ホールの注入性にすぐれた有機化合物としては、たとえば前記式(2-1)で表される銅フタロシアニンや、あるい

はポリアニリン、ポリチオフェン、ポリ(3,4)-エチレンジオキシチオフェン、カーボンなどがあげられる。またホール注入層には、これらホール注入性材料に加えて、以下で述べるホール輸送材料を添加してもよい。

【0061】ホール輸送層を構成するホール輸送材料としては、たとえば式(5-1)：

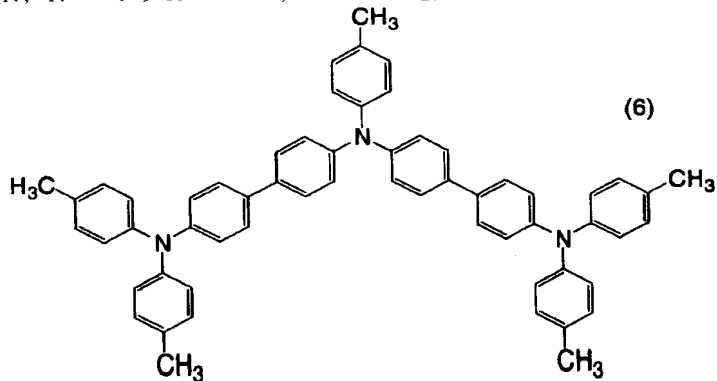
【0062】

【化7】



【0063】で表されるN, N'-ジフェニル-N,

*

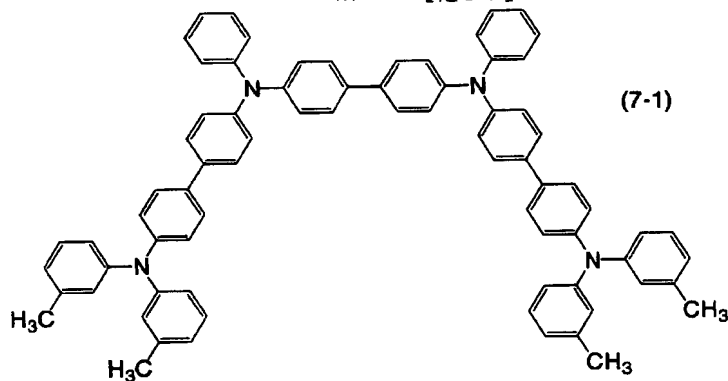


【0067】で表されるトリフェニルアミンの三量体、あるいは式(7-1)：

30 ※ 【0068】

※

【化10】



【0069】や一般式(7-2)：

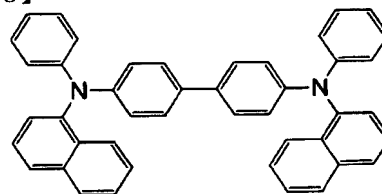
【0070】

【化11】

*N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、式(5-2)：

【0064】

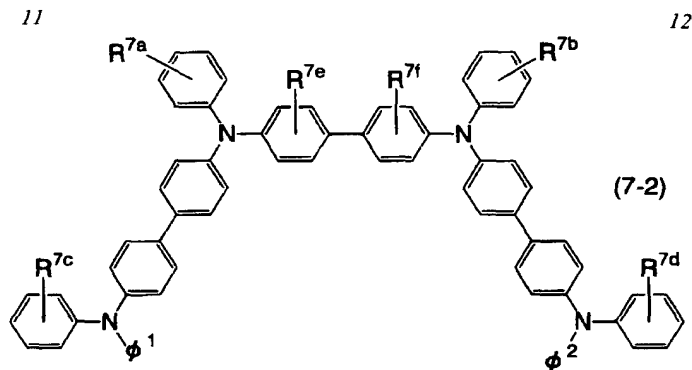
【化8】



【0065】で表されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(2-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンなどの、トリフェニルアミンの二量体から誘導される化合物や、式(6)：

【0066】

【化9】



【0071】〔式中、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{7c} 、 R^{7d} 、 R^{7e} 、および R^{7f} は同一または異なって水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ジアルキルアミノ基、またはシアノ基を示し、 ϕ^1 および ϕ^2 は同一または異なって、置換基を有してもよい芳香族縮合環を示す。〕で表されるトリフェニルアミンの四量体などがあげられる。

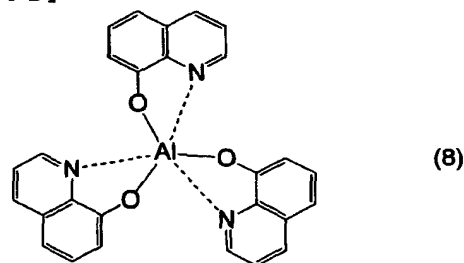
【0072】このうち一般式(7-2)の四量体の好適な例としては、たとえばN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス〔N-フェニル-N-(2-ナフチル)-4'-アミノビフェニル-4-イル〕-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ビス〔4-(tert-ブチル)フェニル〕-N, N'-ビス〔N-4-(tert-ブチル)フェニル-N-(2-ナフチル)-4'-アミノビフェニル-4-イル〕-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス〔N-フェニル-N-(2-ナフチル)-4'-アミノビフェニル-4-イル〕-1, 1'-ビフェニル-3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミンなどがあげ*30

*られる。

【0073】電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、たとえば式(8)：

【0074】

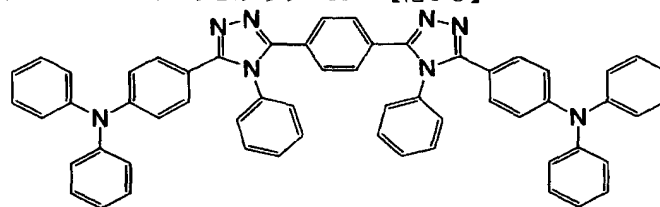
【化12】



【0075】で表されるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体や、あるいは米国特許第5792567号公報に開示された、式(9-1)：

【0076】

【化13】



(9-1)

【0077】で表される1, 2, 4-トリアゾール誘導体などがあげられる。

【0078】また電子注入層は、電子輸送材料の中でも電子の注入性にすぐれた材料にて構成される。かかる電子注入性にすぐれた電子輸送材料としては、たとえば上

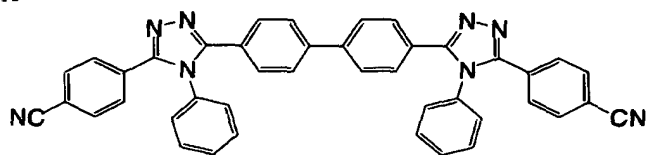
記トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体の他、これも米国特許第5792567号公報に開示された、式(9-2)：

【0079】

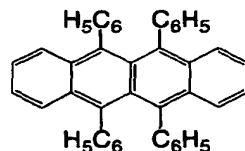
【化14】

13

14



(9-2)



(12)

【0080】で表されるシアノ基置換トリアゾール2量体などの1, 2, 4-トリアゾール誘導体があげられる。

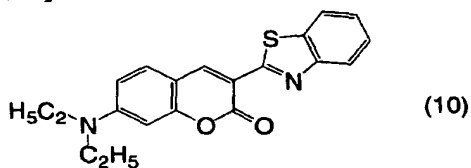
【0081】さらに、ホール輸送層および/または電子輸送層のうち発光する層に添加してもよい蛍光色素としては、たとえばレーザー用の色素などの、励起子によって励起されて蛍光を発することのできる種々の色素が、目的とする発光波長にあわせて1種単独で、あるいは2種以上、使用される。

【0082】蛍光色素の具体例としては、たとえばシアニン染料、キサンテン系染料、オキサジン染料、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ナフタセン誘導体、ペリレン誘導体、アクリジン染料、アクリドン染料、キノリン染料などがあげられる。

【0083】より具体的には、式(10)：

【0084】

【化15】

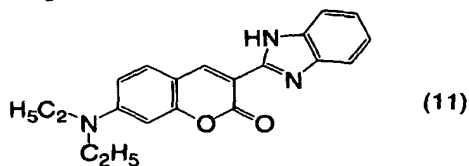


(10)

【0085】で表されるクマリン6（緑色発光）、式(11)：

【0086】

【化16】



(11)

【0087】で表されるクマリン7、前記一般式(3)や(4)で表されるキナクリドン誘導体（緑色発光）、式(12)：

【0088】

【化17】

【0089】で表されるルブレン（5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン、黄色発光）などが、蛍光色素として好適に使用される。

【0090】またその他にも、たとえばテトラフェニルプタジエン、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン、4-ジシアノメチレン-2-tert-ブチル-6-(1, 1, 7, 7-テトラメチルユロジリル-9-エンイル)-4H-ピランなどのジシアノメチレンスチリルピラン系色素、ペリレン、ナイルレッドなども、蛍光色素として使用できる。

【0091】複層構造の有機の層を構成する前記各層の厚みはとくに限定されないが、各層はそれぞれ50~1000Å程度、とくに100~800Å程度であるのが好ましい。

【0092】また、上記各層を2層以上、積層した複層構造の有機の層の、トータルの厚みは、積層した層数などによっても異なるが、800~2000Å程度、とくに1000~1500Å程度であるのが好ましい。

【0093】上記有機の層は、前述したように種々の形成方法にて形成することができる。すなわち層を構成する有機化合物を、真空中で、抵抗加熱などの方法で加熱、昇華させて下地上に堆積させるいわゆる真空蒸着法などの気相成長法や、あるいは層を構成する有機化合物を適当な溶剤中に溶解または分散した塗布液を、スピンコート法、ディップコート法などによって下地上に塗布したのち乾燥させて溶剤を除去する溶液塗布法などによって形成することができる。

【0094】かかる有機の層を挟む陰陽両極は、発光層からの発光を素子外に取り出すために、少なくとも一方が透明である必要があり、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、その透明な一方の極が、前述したように本発明の透明導電基板の、着色された透明導電膜にて形成される。

【0095】一般に、電子およびホールの注入効率に係わる仕事関数などを考慮すると、陽極を、前述したITOやIXOなどの透明導電材料にて形成し、つまり透明

とし、陰極は、マグネシウム／銀、アルミニウム／リチウムなどの、アルカリ金属、アルカリ土類金属を含む合金にて形成するか、あるいはフッ化リチウム、酸化リチウムなどのリチウム化合物の層（無機の電子注入層）とアルミニウム層などの金属層（陰極本体）との積層構造とするとともに、製造工程上、陽極を透明基板の直上に、陰極を、当該陽極上に積層された有機の層の最上層に、それぞれ配置して、陽極と透明基板とを通して光を素子外に取り出すように構成するのが好適であり、本発明においても、かかる構成を採用するのが好ましい。

【0096】すなわち陽極を、本発明の透明導電基板の、着色された透明導電膜にて形成するとともに、当該透明導電基板の透明基板を、素子の全体を支え、かつ、有機の層からの光を素子外に取り出す透明基板として使用するのが好ましい。

【0097】また陰極を、たとえば上記マグネシウム／銀、アルミニウム／リチウムなどの合金製の、厚み1000Å以下、より好ましくは500Å以下の層（電子注入電極）と、その上に積層された、ITOやIXOなどの透明導電材料の層の2層構造などとすると、当該陰極も透明となるため、上記の各層を保護する保護層、各層を封止する封止材などとして透明な材質のものを使用することにより、素子の非発光時にその全体が透明な有機エレクトロルミネッセンス素子がえられる。

【0098】また透明基材として、先に述べたように可とう性のある透明プラスチックフィルムなどを使用すると、可とう性のある素子がえられる。

【0099】さらにまた透明基材として、感光性のプラスチックからなる板やフィルムなどを使用すれば、かかる透明基材を、素子が劣化しないレベルの光で露光してパターン形成することにより、所定の平面形状を有する素子を製造することもできる。

【0100】素子は、たとえば発光時に大気に触れて、層を構成する有機化合物が酸化劣化するなどして、発光輝度が著しく低下したり、あるいは発光が停止してしまったりするのを防止すべく、各層を形成後に、その一部または全体を、封止材によって封止してもよい。封止材としては、たとえばエポキシ樹脂系、ポリエステル樹脂系、シリコン樹脂系などの種々の硬化性の樹脂があげられる。素子を封止材によって封止するには、たとえばポッティング、ディッピングなどの公知の方法が採用される。

【0101】上記の各部からなる本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、たとえば液晶表示素子のバックライトや、あるいは照明装置などに使用される面状発光体の他、発光層や陰陽両極などを所定のパターンに形成することで、セグメント表示素子、ドットマトリクス表示素子などとして使用することもできる。

【0102】

【実施例】以下に本発明を、実施例、比較例に基づいて

説明する。

〈透明導電基板〉

実施例1

界面活性剤、および有機溶媒を用いて順次、超音波洗浄したガラス基板を、透明導電材料としてのITOの蒸発源である電子ビーム蒸発源（2kW）と、着色物質としての銅フタロシアニンの蒸発源である、石英セルを用いた抵抗加熱式蒸発源とを備えた真空蒸着装置内に、所定のパターンを有するマスクとともにセットし、真空度 5×10^{-6} torrまで装置内を減圧、排気した。

【0103】そして、ガラス基板を200℃に加熱しつつ、上記両蒸発源からITOと銅フタロシアニンとを蒸発させて、ガラス基板上に、上記マスクのパターンに対応した透明導電膜を同時蒸着によりパターン形成して、透明導電基板を製造した。

【0104】このとき、ITOの蒸着速度は12Å/秒、銅フタロシアニンの蒸着速度は3Å/秒、蒸着時間は2分間とした。

【0105】得られた透明導電膜は青色を呈し、その膜厚は1800Å、銅フタロシアニンの含有割合は20体積%、波長550nmの光の透過率は64.8%、抵抗率は $5.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0106】実施例2

着色物質としての銅フタロシアニンの蒸着速度を5Å/秒としたこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に透明導電膜をパターン形成して、透明導電基板を製造した。

【0107】得られた透明導電膜は実施例1よりも濃い青色を呈し、その膜厚は2040Å、銅フタロシアニンの含有割合は29.4体積%、波長550nmの光の透過率は55.4%、抵抗率は $8.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0108】実施例3

着色物質として、銅フタロシアニンに代えて2,3-キナクリドンを使用したこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に透明導電膜をパターン形成して、透明導電基板を製造した。

【0109】得られた透明導電膜は緑色を呈し、その膜厚は1800Å、2,3-キナクリドンの含有割合は20体積%、波長550nmの光の透過率は67.2%、抵抗率は $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

〈有機エレクトロルミネッセンス素子〉

実施例4

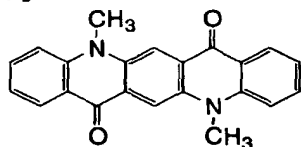
上記実施例1で製造した透明導電基板を、まず界面活性剤、および有機溶媒を用いて順次、超音波洗浄したのち、真空蒸着装置内にセットし、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torrの条件下、当該透明導電基板の、フィルターを兼ねる着色された透明導電膜の上に、下記の各層を、それぞれ真空蒸着法によって連続的に、この順に積層、形成した。

17

- ① 銅フタロシアニン真空蒸着して形成した、厚み400Åのホール注入層。
 ② N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(2-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して形成した、厚み400Åのホール輸送層。
 ③ 前記一般式(3)で表されるキナクリドン誘導体に属する、蛍光色素としての、式(3-2)：

【0110】

【化18】



(3-2)

【0111】で表されるN, N'-ジメチル-2, 3-キナクリドンと、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)錯体とを同時蒸着して形成された、上記N, N'-ジメチル-2, 3-キナクリドンを0.4体積%の割合で含有する、厚み600Åの電子輸送層兼発光層。

④ フッ化リチウム(LiF)を真空蒸着して形成された、厚み10Åの無機の電子注入層。

⑤ アルミニウムを真空蒸着して形成された、厚み1000Åの陰極本体。

【0112】つぎに、上記の工程が終了した透明導電基

18

板をグローブボックス中に入れ、乾燥窒素雰囲気下で、当該透明導電基板の、上記各層が積層、形成された面に、乾燥剤(酸化バリウム)とともに紫外線硬化性のエポキシ樹脂を塗布した封止用ガラス板を貼り付け、紫外線照射と熱硬化によってエポキシ樹脂を硬化させることで封止して、有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0113】得られた有機エレクトロルミネッセンス素子を300cd/cm²の明るさで発光させながら、照度50ルクスの条件下で、前記のように透明導電膜をパターン形成することで分けられた発光部分と非発光部分のコントラストを測定したところ、80:1という高い値を示した。また実際に発光を観察したところ、上記の条件下でも十分に、発光部分の発光パターンを確認することができた。

【0114】比較例1

透明導電基板として、着色材料を含有せず、ITOのみにてパターン形成された、厚み1800Åの透明導電膜を有するものを使用したこと以外は実施例4と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【0115】得られた有機エレクトロルミネッセンス素子を300cd/cm²の明るさで発光させながら、照度50ルクスの条件下で、同様に発光部分と非発光部分のコントラストを測定したところ30:1という低い値を示した。また実際に発光を観察したところ、発光部分の発光パターンを十分に確認することができなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 康三
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 上羽 良信
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
 Fターム(参考) 3K007 AB00 AB18 BA06 CA01 CA05
 CA06 CB01 DA00 DB03 EB00
 FA01